

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-162132

(43) 公開日 平成8年(1996)6月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	E	9444-4K	
	4/88	K		
	8/10	9444-4K		
	10/40	B		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-303672

(22) 出願日 平成6年(1994)12月7日

(71) 出願人 000107387

ジャパンゴアテックス株式会社

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号

(72) 発明者 加藤 博

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ

パンゴアテックス株式会社内

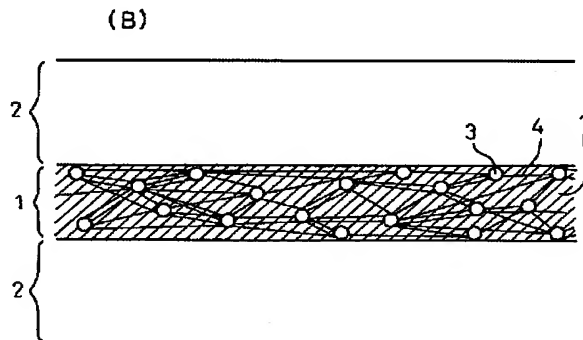
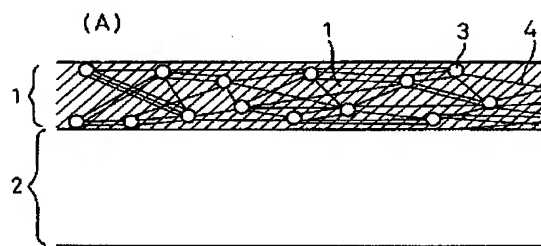
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質・電極接合体

(57) 【要約】

【目的】 電極の物性を損なうことなく、電極との接触抵抗を低く確保しながら、高分子固体電解質膜の厚さを薄くして電気化学装置のエネルギー効率及び電流密度を向上させること。

【構成】 電極の表面に、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンとその多孔質空隙部に含有された高分子固体電解質樹脂とからなる高分子固体電解質を一体に形成した高分子固体電解質・電極接合体。上記の高分子固体電解質の両面に電極を一体に形成してもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極の表面に、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンとその多孔質空隙部に含有された高分子固体電解質樹脂とからなる高分子固体電解質を一体に形成したことを特徴とする高分子固体電解質・電極接合体。

【請求項2】 前記高分子固体電解質の両面に電極を一体に形成したことを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質・電極接合体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は高分子固体電解質・電極接合体に係わる。より詳しくは、イオン導電性高分子固体電解質を使用する電気化学装置の電極・高分子固体電解質接合体に係わり、例えば、リチウムイオン伝導性固体電解質を使用したリチウム電池或いはプロトン伝導性固体電解質を使用した水電解装置等に利用し得るが、最適にはプロトン伝導性固体電解質を使用する高分子固体電解質型燃料電池に使用するものである。

【0002】

【従来の技術】 高分子固体電解質を使用した電気化学装置ではエネルギー効率の一層の向上が求められており、そのため電極構造を工夫し、電極反応点を三次元化して反応活性点を増す様にすると共に高分子固体電解質を電極内部にも配置し、速やかにイオンが移動できる様にしている。発生したイオンを速やかに対極まで移動できるようにするためには、電極内の固体電解質と隔膜である固体電解質膜との接触が良く、又固体電解質膜自体の膜抵抗が低い必要があり、そのためには膜厚はできるだけ薄い方が好ましい。更に、燃料電池で使用されている高分子固体電解質膜は常に湿潤状態で使用しなければイオン伝導性の低下や、分極が発生して性能が低下するため、反応ガスに加湿して、間接的に湿潤状態を維持するようにしているが、高分子固体電解質膜が薄いほど加湿効率が良く、限界電流密度の向上が期待できる。

【0003】 また、従来は、固体電解質膜と電極をそれぞれ別に用意し、これらを重ね合わせた後ホットプレスにより接合する方法が一般的に行われており、高分子固体電解質としては市販品として膜状に成形されたもの（例えば米国デュボン社製ナフィオン[®] #115等）や、その溶液をキャストして薄膜状に成形したもの等が使用されている。またホットプレスせずに機械的にはさみこんで使用することも提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ホットプレスによる接合に於いては、温度により膜が軟化したところで圧力が加えられるため、膜厚をあまり薄くすると膜が破壊されて、ガス漏れを生じたり、電極間の短絡が発生したりしやすいという問題があった。このことは電極の平滑性が悪いときには更に難しい問題となるた

め、極端に膜厚を薄くすることは困難であった。またホットプレス時に電極自体も圧密化されるため、高電流密度での作動を可能にするための電極の重要な要素である通気性を損なうという問題もあった。

【0005】 これら等の問題を解決し、またホットプレス工程そのものを省略できるということで、機械的にはさみこんで使用する手法も提案されているが、電極との接触を一様に保つこと及び接触抵抗自体を低く保つためには、かなりの圧力を必要とし、膜厚を薄くした場合、ホットプレスと同様の問題があった。また複数セルを積み重ねて構成される燃料電池に於いては、電極または膜の応力緩和等により長期にわたって一定の接触抵抗を保つことは困難であり信頼性の低いものになってしまう。

【0006】 これらの問題を解決する為に、電極触媒、好ましくはシート状に成形された電極または電極触媒面上に、高分子固体電解質樹脂の溶液を塗布乾燥することにより直接固体電解質膜を形成して接合体とし、更にこの様にして成形された接合体どうしを固体電解質膜面をつき合わせてホットプレスするか、または高分子固体電解質樹脂溶液またはその溶媒を塗布した後つき合わせて一体化した後溶媒を除去するか、または電極面に高分子固体電解質樹脂の溶液を塗布した後未乾燥状態のうちにやはり電極または電極面に高分子固体電解質溶液を塗布または塗布乾燥したものをつき合わせた後、溶媒を除去して陽極／膜／陰極一体成形品とすることも提案されている。しかしながら、電極触媒層面上に高分子固体電解質樹脂溶液を塗布して膜を成形する方法では、電極構造によっては造膜性が悪く、過度に溶液を塗布する必要があり、そのため電極触媒層内への高分子固体電解質樹脂の浸透が過剰になり、ガス拡散性を阻害する可能性があった。また均一な膜厚とすることも難しく、膜厚を薄くしようとする場合、やはり電極間の短絡を生じる可能性が高いものであった。

【0007】 本発明は、高分子固体電解質膜を使用した電気化学装置のエネルギー効率、及び高電流密度での作動を可能とすべく、固体電解質膜の厚さを薄くすることを可能とし、しかも電極本来の物性を損なわずに、電極との接触抵抗を低く且つ確実に確保し、また必ずしもヒートプレス工程を必要としない電極／膜接合体または電極／膜／電極接合体を得ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、上記目的を達成するために、電極の表面に、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンとその多孔質空隙部に含有された高分子固体電解質樹脂とからなる高分子固体電解質を一体に形成したことを特徴とする高分子固体電解質・電極接合体を提供する。また、上記の高分子固体電解質の両面に電極を一体に形成した電極／高分子固体電解質／電極接合体とすることができる。

【0009】 即ち、電極面上に高分子固体電解質樹脂溶

液を塗布製膜する際、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルムを予め電極面上に配置しておくことにより、殆どの樹脂分が延伸多孔質PTFEの空隙部に含有され、一部裏面まで浸透した樹脂が電極とのバインダーとして接合に寄与する。一般的には、電極内部にも電極反応点を増やすために高分子固体電解質樹脂が含まれることが多いが、この場合には接合強度はより強いものとなる。

【0010】同様の構造及び効果は延伸多孔質PTFE膜に予め高分子固体電解質樹脂溶液を含浸したものを電極面に配置した後に、溶媒を除去することによっても得られる。この場合、延伸多孔質PTFE膜内の固体電解質樹脂が電極に過度に浸透してしまい延伸多孔質PTFE膜・高分子固体電解質樹脂複合膜が多孔質（ポーラス）になってしまうことを防止するために、電極面に配置する前に予め適度に溶媒を除去しておくことが好ましいが、除去しすぎると接着力が低下し、抵抗が高くなってしまう。

【0011】このため予め延伸多孔質PTFE膜に固体電解質樹脂溶液を含浸した後、溶媒を除去して延伸多孔質PTFE膜・固体電解質樹脂複合膜を形成した後、改めてバインダーとして固体電解質樹脂溶液をその表面または電極面に塗布した後、溶媒の存在下に電極面上に配置し、その後溶媒を除去して接合体としてもよい。以上の高分子固体電解質と電極とを接合するに当って、電極材料の表面に予め高分子固体電解質溶液をわずかに塗布しておくこともできる。これは高分子固体電解質と電極との接着性を向上させる効果がある。

【0012】一方、延伸多孔質PTFEの片面上に予め電極を形成しておいたものに於いても、同様の構造及び効果が得られる。すなわち高分子固体電解質樹脂成分は浸透できるが、触媒粉末等の固体成分は浸透出来ないような孔径を有する延伸多孔質PTFE膜を用意し、その表面に電極形成成分である少なくとも触媒粉末或いは電極成分粉末及び高分子固体電解質樹脂を含む成分を有するインク状物またはペースト状物を塗布するか、またはこれら成分を有する溶液または分散液を濾過することにより、表面に堆積させた後これらインク状物等の溶媒または分散媒を除去して、延伸多孔質PTFEの片面に電極を形成した後、その裏面から更に高分子固体電解質樹脂溶液を塗布、含浸させ、溶媒を除去して高分子固体電解質膜を形成して接合体としても良い。

【0013】また逆に高分子固体電解質膜を予め形成した後、その表面に電極を形成することによっても本発明の構造、効果を得ることができる。すなわち、延伸多孔質PTFEの空隙中に予め高分子固体電解質樹脂溶液を含浸したもの或いはその溶媒を適当に除去することにより半乾燥状態にあるもの或いは完全に除去したもののいずれかを用意し、その表面に、少なくとも高分子固体電解質樹脂成分を含む電極形成成分から成るインク状また

はペースト状物を塗布し、溶媒を除去することにより接合体とすることができる。この場合、電極形成成分溶液が高分子固体電解質樹脂を含むことが必須条件であり、含まない場合には接合は不完全なものとなるため、さらにヒートプレスする必要があるが生じてしまい、また十分な性能も得られない。

【0014】いずれの方法においても、溶媒除去後に120℃～180℃程度の温度で十分に加熱することにより高分子固体電解質樹脂の構造が安定し、接着力も特にプレス圧をかけなくても十分なものとなる。勿論、さらにヒートプレスしてもよいが特に必要ではない。更に、陰陽極の接合に対しても同様の方法が適用できる。即ち、前記のようにして電極／膜接合体を陽極、陰極それぞれに対して準備するか、又はいずれか一方を準備した後、その膜側の表面かまたはそれと接する対向電極の表面に高分子固体電解質溶液をバインダーとして適量塗布した後、つき合わせ、溶剤を除去し、加熱することにより陽極／膜／陰極接合体または陽極／膜／膜／陰極接合体を得ることができる。勿論、電極／膜接合体を準備した後ではなく、電極／膜／電極を一工程で構成することも可能である。即ち、下記の如くして電極／膜／電極接合体を製造することもできる。

【0015】① 電極／高分子固体電解質接合体の高分子固体電解質面に高分子固体電解質樹脂の溶媒または溶液を塗布し、同様の電極／高分子固体電解質接合体または電極をつき合わせた後、溶媒を除去し、その後熱処理する。

② 電極上に延伸多孔質PTFE膜を配置した後、その表面に高分子固体電解質樹脂溶液を塗布含浸させ、さらにその表面に同様の電極／高分子固体電解質接合体または電極を配置し、次いで溶媒を除去し、その後熱処理する。

【0016】③ 電極触媒層面上に、予め延伸多孔質PTFEの空隙部に高分子固体電解質樹脂溶液を塗布含浸させた膜を配置し、さらにその表面に電極を配置した後溶媒を除去し、その後熱処理する。

④ 予め延伸多孔質PTFE膜の空隙部に高分子固体電解質樹脂溶液を含浸し、溶媒を除去して得た延伸多孔質PTFE膜・高分子固体電解質樹脂複合電解質を用意し、その表面または電極面に高分子固体電解質樹脂の溶媒または溶液を塗布した後、その複合電解質の両面に電極を配置し、溶媒を除去した後、熱処理する。

【0017】⑤ ③または④と同様に予め延伸多孔質PTFE膜の空隙部に高分子固体電解質樹脂溶液を含浸したもの、或いはこれから一旦溶媒を除去したもの、或いは溶媒除去後更に高分子固体電解質溶液を塗布したものの両表面に、電極形成成分（例えば触媒粉末と高分子固体電解質樹脂またはPTFEまたはこれらの混合物）を有するペースト状またはインク状成分を塗布後に、溶媒を除去し、その後熱処理する。

【0018】このようにして得た電極／膜接合体または電極／膜／電極接合体では、電極上で直接に高分子固体電解質を形成させるか、または膜形成後の未だ接着性のよい状態で電極上に接合されるため、特にヒートプレスなどを行わなくても電極との密着力が高く、抵抗の小さい接合が可能であり、また延伸多孔質PTFE膜を高分子固体電解質形成のマトリックスとして使用しているために、多孔質の電極上といえども確実に一定の膜厚にしかも薄膜として形成することができ、また強度の高い膜とすることができる。さらに、例えば、ヒートプレス時や電池組立時の圧縮等による高分子固体電解質樹脂のクリープによる短絡の防止あるいは抵抗のばらつきの発生防止もできる。また予め延伸多孔質PTFE・高分子固体電解質複合膜とした場合にも、高分子電解質樹脂が未だ溶媒を含み、接着性はあるがそのみでは強度がなく、取扱できない状態での取扱を可能にする。このことは表面に樹脂溶液を塗布した場合にも同様の利点があり、まさに延伸多孔質PTFE膜との組合せにより初めて本発明のような接合体を得ることが可能になったのである。

【0019】本発明に用いる電極としては、その製法、構造等に特に限定されるものではなく、電極としての形態を有する物であれば使用し得る。すなわち①カーボンペーパー、金属繊維不織布、メッシュ等の集電体上に、触媒粉末とPTFE、またはこれに更に高分子固体電解質樹脂等を加えた混合粉末をプレスしたもの、②①と同様の混合成分を有するペーストをやはり同様集電体上に塗布成形したもの、③①と同様の混合物をキャスト等により膜状に成形したもの、④①と同様成分を押出またはロール圧延等の手段によりシート状に成形したものなどが挙げられるが、特にこれにこだわるものではない。さらに逆に、前述したようにEPTFEの空隙中に高分子固体電解質を含浸した後、その表面に①と同様の混合成分を有するペースト状物あるいはインク状物を塗布して形成した様なものであっても良い。

【0020】本発明に使用する延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）膜はPTFEシートを延伸多孔化して得られる、多数の微小結節とそれらの微小結節から延出して微小結節相互を三次元的に連結する微細繊維とからなる構造を有する多孔質PTFE膜である。本発明に好ましい延伸多孔質PTFE膜の膜厚は1～100μm、好ましくは3～30μm、孔径は0.05～5μm、好ましくは0.5～2μm、空隙率は60～98%、好ましくは80～92%である。膜厚が薄すぎるとやはり短絡や、ガス漏れ（クロスリーク）が発生しやすくなり、厚すぎると電気抵抗が高くなり、本発明による利点が損なわれる。孔径が小さすぎると高分子固体電解質の含浸が困難となり、大きすぎると高分子固体電解質の保持力が弱くなり、また補強効果も弱くなる。空隙率が小さすぎると固体電解質膜としての抵抗が大きくな

り、大きすぎると一般にEPTFE自体の強度が弱くなり補強効果が得られない。

【0021】さらに場合によっては、この延伸多孔質PTFEに電子伝導性の生じない範囲で白金などの触媒粉、カーボンブラック、黒鉛等の導電性粉末、アルミナ等のセラミック粉等の各種微粉末を含ませても良い。この場合には、PTFEの乳化重合後のディスパーションとこれら粉末の分散液を混合後、共凝集させて得られる様な一次粒子レベルでの均一混合原料を用意し、あとは前記PTFE単体原料と同様に加工することによって得られる。

【0022】高分子固体電解質樹脂としては、用途に応じて各種のものが使用できるが、例えば、ポリエチレンオキサイドーアルカリ金属塩複合体や、これを延伸多孔質PTFEに含浸後架橋処理したものなどが挙げられる。また燃料電池としてはパーフロロスルホン酸樹脂が挙げられ、これはデュポン社よりナフィオン（登録商標）として販売されており、溶液としてはナフィオンNR-50として入手できる。そのほか各種の炭化水素系、フッ素系のイオン交換樹脂が用いられる。また場合によってはこの高分子固体電解質に、電子導電性の生じない範囲で白金などの触媒やカーボン粉末、各種セラミックス粉末を加えても良い。

【0023】これら樹脂溶液の溶媒としては一般に各種炭化水素系の有機溶剤、水、あるいはこれらの混合溶剤が使用される。延伸多孔質PTFE膜に樹脂溶液を塗布含浸する場合、樹脂の分子量や溶媒の種類によっては含浸しにくいことがあるが、この場合、濃度調整や界面活性剤の添加、延伸多孔質PTFE膜の表面処理など、適宜適切な処理をすればよい。

【0024】図1（A）（B）に本発明の高分子固体電解質・電極接合体を示す。図1中、1は高分子固体電解質、2は電極、3は高分子固体電解質膜内のEPTFEの（微小結節、4は高分子固体電解質膜内の微細繊維、5は高分子固体電解質である。本発明の高分子固体電解質・電極接合体を各種の電気化学装置に使用する態様は従来の装置と同様であることができる。

【0025】図2に燃料電池の例を示す。図2中、1は高分子固体電解質樹脂・PTFE複合膜、2、3は電極、7、8は集電体、9、10はセパレータ板、11、12はガス供給溝である。高分子固体電解質1／電極2の接合体又は電極2／高分子固体電解質1／電極3の接合体として本発明の高分子固体電解質・電極接合体を使用する。

【0026】こうして構成された高分子固体電解質燃料電池では、図2を参照すると、ガス供給溝11にO₂を溝12にH₂を供給すると、電極2内でO₂ + 4H⁺ + 4e⁻ → 2H₂O、電極3内で2H₂ → 4H⁺ + 4e⁻の反応が起こり、4H⁺は高分子固体電解質1を通過して電極3から電極2へ流れ、4e⁻は外部負荷を通ること

により電気エネルギーとなる。作動温度は60℃から100℃程度、好ましくは80℃程度である。

【0027】なお、本発明の高分子固体電解質・電極接合体は高分子固体電解質燃料電池のほか、水電解装置やオゾン発生器などにも使用できる。

【0028】

【実施例】

実施例1

グラファイト95%、PTFE5%から成るシート状のリチウムイオン電池用黒鉛電極の表面に架橋剤を加えたアルキレンオキサイド重合体オリゴマー及び塩素酸リチウムの混合溶液を塗布した後、膜厚3μm、空孔率93%の延伸多孔質PTFE（ジャバングアテックス製；ゴアテックス）をその表面に固定し、その上から電極に塗布したのと同じ溶液を塗布含浸した後UVランプを照射し架橋して電極／電解質接合体を得た。

【0029】実施例2

カーボンブラック65%、PTFE35%から成る混合物に液状潤滑剤としてのソルベントナフサを混合した後押出、圧延シート化後液状潤滑剤を加熱除去すると同時に5倍に延伸し、さらにロールを通して膜厚を1/5にした後350℃で加熱焼成して、膜厚50μm、孔径1μm、空孔率78%の導電性通気性シートを得た。このシートをテフロン含浸処理をした厚さ0.2mmのカーボンペーパーにホットプレスにより接着して、カーボンペーパーを集電体とする、ガス拡散層を形成した。

【0030】これとは別に、白金25重量%担持したカーボンブラック（以後白金カーボンとする）をIPAに分散させた後パーフロスルホン酸樹脂溶液を加え更に分散させて白金カーボン70に対しパーフロスルホン酸樹脂30の割合で含む、インク状溶液を準備した。この溶液を前記ガス拡散層の上に塗布した後、溶媒を風乾により除去して触媒層を形成して高分子固体電解質型燃料電池の電極を作製した。この時の白金量は0.3mg/cm²であった。

【0031】次に、この電極の触媒層の上に膜厚20μm、空孔率89%の延伸多孔質PTFEシートを固定した後その表面に濃度5%のパーフロスルホン酸樹脂溶液を塗布した後風乾した。この塗布－風乾を5回繰り返して、延伸多孔質PTFE膜の空隙部及び表面にパーフロスルホン酸樹脂が充填された、半透明の膜を形成した。こうして得られた成形体を130℃24時間加熱して本発明の接合体Aを得た。

【0032】実施例3

膜厚15μmの実施例2で使用したのと同じ延伸多孔質PTFEシートの4辺を固定した後、濃度5%のパーフロスルホン酸樹脂溶液を塗布含浸乾燥した。これを3回くりかえして、完全に半透明の延伸多孔質PTFE／パーフロスルホン酸樹脂複合膜を得た後、更にパーフロスルホン酸樹脂溶液を塗布し、直後に実施例

2で使用したのと同じ高分子固体電解質型燃料電池の電極を接着した後溶媒を除去し、さらに130℃24時間加熱して本発明の接合体Bを得た。

【0033】実施例4

実施例3に於いて最後にパーフロスルホン酸樹脂溶液を塗布する代わりに、電極にIPAを塗布し、直後に延伸多孔質PTFE／パーフロスルホン酸樹脂複合膜に接着した他は同様にして本発明の接合体Cを得た。

実施例5

実施例2で作製した接合体Aを2枚用意し、その内の1枚のパーフロスルホン酸樹脂膜の表面に濃度2%のパーフロスルホン酸樹脂溶液を塗布した後、間に空気の入らないように2枚をパーフロスルホン酸樹脂膜面をつき合わせて圧着し、風乾により溶剤を除去した後130℃24時間加熱して本発明の電極／膜／膜／電極接合体AAを得た。

【0034】実施例6

膜厚30μmの延伸多孔質PTFEを使用した他は、実施例3と同様にして延伸多孔質PTFE／パーフロスルホン酸樹脂を得た後更にその両面に濃度2%のパーフロスルホン酸樹脂溶液を塗布し、続いて実施例2で使用したのと同じ高分子固体電解質燃料電池の電極2枚で挟み込むようにして圧接し、続いて風乾により溶媒を除去した後、130℃24時間加熱して、本発明の電極／膜／電極接合体を得た。

【0035】実施例7

実施例2で作成したのと同じ高分子固体電解質燃料電池の電極の上に、厚さ40μm、空隙率92%の延伸多孔質PTFEを固定した後、濃度5%のパーフロスルホン酸樹脂溶液を塗布乾燥した。これを3回繰り返した後、4回目を塗布した後乾燥せずに、もう1枚の電極を圧接し、風乾により溶媒を除去し、130℃24時間加熱して本発明の電極／膜／電極接合体を得た。

【0036】実施例8

実施例5で得た接合体AAを使用してその片面に加湿した水素を供給し、もう1方の面に酸素を供給し、80℃加熱下で燃料電池として作動させたところ1A/cm²で0.78Vの性能が得られた。

【0037】

【発明の効果】本発明の、電極の表面に、延伸多孔質PTFEとその多孔質空隙部に含有された高分子固体電解質樹脂とからなる高分子固体電解質を一体に形成した高分子固体電解質・電極接合体によれば、電極の物性を損なうことなく、電極との接触抵抗を低く確保しながら、かつ必ずしもヒートプレス工程を必要としないで、高分子固体電解質膜の厚さを薄くすることができるので、電気化学装置のエネルギー効率及び電流密度を向上させることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の高分子固体電解質／電極接合

体(A)及び電極／高分子固体電解質／電極接合体
(B)の断面図である。

【図2】燃料電池の例を示す断面図である。

【符号の説明】

1…高分子固体電解質複合膜

2, 3…電極

4…微小結節

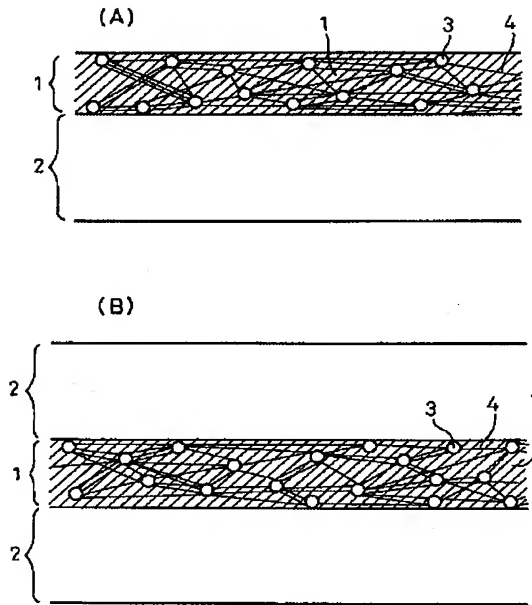
5…微細繊維

7, 8…集電体

9, 10…セパレータ

11, 12…ガス供給溝

【図1】



【図2】

